



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013155426/02, 12.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2015 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2326950 C1 20.06.2008. RU 2160319 C1, 10.12.2000. RU 2090633 C1, 20.09.1997. JP 2005054249 A1, 03.03.2005. US 3793430 A, 19.02.1974. GB 1510287 A, 10.05.1978.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Отдел интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Мастюгин Сергей Аркадьевич (RU),
Ашихин Виктор Владимирович (RU),
Лебедь Андрей Борисович (RU),
Военков Роман Сергеевич (RU),
Краюхин Сергей Александрович (RU),
Королев Алексей Анатольевич (RU),
Игошин Артем Антонович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет Имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов, может быть использовано для выщелачивания и растворения металлической меди из сырья и промпродуктов. Выщелачивание металлической меди из медьсодержащего материала в растворах серной кислоты проводят с добавкой окислителя при нагревании и наложении переменного тока промышленной частоты. Процесс ведут в режиме перколяции выщелачивающего серноокислого раствора через слой медьсодержащего материала. При выщелачивании контролируют и поддерживают содержание меди в выходящем растворе в пределах 20-30 г/л регулированием расхода

выщелачивающего раствора. В качестве окислителя используют раствор перекиси водорода с концентрацией 5-10%. Нерастворимые электроды погружают в слой медьсодержащего материала, реактор герметизируют. Подачу раствора перекиси водорода прекращают при возникновении избыточного давления внутри реактора и возобновляют при снижении давления, причем перекись водорода подают непосредственно в реакционную зону отдельно от выщелачивающего серноокислого раствора. Техническим результатом является повышение скорости и степени выщелачивания меди. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 578 882** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013155426/02, 12.12.2013

(24) Effective date for property rights:
12.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 12.12.2013

(43) Application published: 20.06.2015 Bull. № 17

(45) Date of publication: 27.03.2016 Bull. № 9

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Otdel
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Lobanov Vladimir Gennadevich (RU),
Mastjugin Sergej Arkadevich (RU),
Ashikhin Viktor Vladimirovich (RU),
Lebed Andrej Borisovich (RU),
Voenkov Roman Sergeevich (RU),
Krajukhin Sergej Aleksandrovich (RU),
Korolev Aleksej Anatolevich (RU),
Igoshin Artem Antonovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Uralskij
federalnyj universitet Imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. Eltsina" (RU)

(54) LEACHING OF METAL COPPER

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: metal copper is leached from copper-bearing material in the sulphuric acid solutions with the addition of oxidising agent and application of industrial-frequency AC. The process is realised at percolation of the leaching sulphate solution through the copper-bearing material ply. Note here that copper content in resultant solution is controlled and maintained at the level of 20-30 g/l by the regulation of leaching solution consumption. The solution of hydrogen peroxide of 5-

10% concentration is used as aforesaid oxidiser. Insoluble electrodes are dipped in the copper-bearing material ply and the reactor is sealed. Hydrogen peroxide solution feed is terminated at occurrence of overpressure inside the reactor and resumed at pressure drop. Note here that hydrogen oxide is fed directly to reaction zone separately from sulphate solution.

EFFECT: higher rate and degree of copper leaching.

2 cl, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов, может быть использовано для выщелачивания и растворения меди из сырья и промпродуктов и, в частности, для обезмеживания медеэлектролитного шлама, получения растворов медного купороса и при переработке вторичного медьсодержащего сырья (цементная медь, сплавы на основе меди и т.п.).

В гидрометаллургии весьма актуальна проблема растворения металлической меди в сернокислых растворах, исключающих растворение благородных металлов, в частности выщелачивание меди из медеэлектролитных шламов. Чаще всего обезмеживание проводят в растворах серной кислоты при нагревании и интенсивной аэрации. Иногда в качестве окислителя используют кислород. Для более полного удаления меди шламы подвергают выщелачиванию в автоклавах или обрабатывают в концентрированной серной кислоте при температурах выше 200°C (1. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.Г. *Металлургия благородных металлов*. - М.: *Металлургия*, 1987. - 366 с.; 2. Мастюгин С.А., Волкова Н.А. и др. *Шламы электролитического рафинирования меди и никеля*. - Екатеринбург: *УрФУ*, 2013). Известны методы электрохимического обезмеживания шламов с использованием постоянного тока. В этом случае шлам приводят в контакт с анодом, а переходящую в электролит медь восстанавливают на катоде (3. Лобанов Е.Н., Худяков И.Ф. *Электрохимический способ обезмеживания шламов медеаффинировочного производства*. Бюл. «Цветная металлургия». 1978, №21. С. 26-27; 4. Шалаева Т.С., Угорец М.З., Букетов Е.А. Об электрохимическом удалении меди из медеэлектролитных шламов. *ЖПХ*, 1979, №5. С. 1196-1198; 5. Способ переработки медеэлектролитных шламов. А.с. СССР №1678906. Оpubл. 23.09.1991).

В указанных работах установлено, что в оптимальных условиях скорость электрохимического выщелачивания меди существенно выше, чем при использовании традиционных методов химического обезмеживания. Вместе с тем, сочетание в электролизере разнонаправленных (катодного и анодного) процессов существенно затрудняет практическую реализацию такого метода обезмеживания.

Процессы выщелачивания металлической меди в сернокислых растворах широко применяются при переработке вторичного сырья, в частности цементных осадков, а также в производстве медного купороса. [6. И.Ф. Худяков и др. *Металлургия вторичных тяжелых металлов*. М.: *Металлургия*, 1987, 523 с.; 7. С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. *Гидрометаллургия меди*. М.: *Металлургия*, 1974, 271 с.]. Окисление металлической меди проводят барботажем воздухом (часто это обогащенный по кислороду воздух) при нагревании до 45-85°C. Недостатки процесса (высокая температура, продолжительность растворения и т.п.) связаны с известной высокой химической устойчивостью металлической меди и обусловленной этим замедленной кинетикой растворения.

Известен способ, выбранный в качестве прототипа и включающий выщелачивания металлической меди в растворе серной кислоты при нагреве и аэрации воздухом и при наложении симметричного переменного тока промышленной частоты плотностью 3

А/см² и выше (8. Патент РФ №2326950). По мнению авторов наложение переменного тока на процесс выщелачивания интенсифицирует окисление меди за счет изменения механизма самого электродного акта [9. *Современные гидроэлектрохимические технологии комплексной переработки нетрадиционных видов сырья* / Палант А.А., Брюквин В.А. и др. // В сб. научные труды «Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова 60 лет», М.: *Элиз*, 1998. С. 91-101]. Вместе с тем, даже в оптимальных условиях по причине недостаточной окислительной активности используемого окислителя - кислорода степень выщелачивания меди недостаточно высокая.

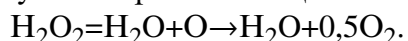
Настоящее изобретение направлено на устранение указанных недостатков, в

частности на увеличение степени выщелачивания металлической меди. Технический результат заключается в увеличении скорости выщелачивания при использовании более сильного окислителя и особых режимов выщелачивания и подачи реагентов.

Указанная цель достигается при использовании способа выщелачивания металлической меди из медьсодержащего материала в растворах серной кислоты с добавкой окислителя при нагревании и наложении переменного тока промышленной частоты с использованием нерастворимых электродов, отличающегося тем, что выщелачивание ведут в режиме перколяции выщелачивающего сернокислого раствора через слой медьсодержащего материала, при этом контролируют и поддерживают содержание меди в выходящем растворе в пределах 20-30 г/л регулированием расхода выщелачивающего раствора, причем в качестве окислителя используют раствор перекиси водорода с концентрацией 5-10%. В частности, при выщелачивании нерастворимые электроды погружают в слой медьсодержащего материала, реактор герметизируют, при этом подачу раствора перекиси водорода прекращают при возникновении избыточного давления внутри реактора и возобновляют при снижении давления, причем перекись водорода подают непосредственно в реакционную зону отдельно от выщелачивающего сернокислого раствора.

Традиционно любые гидрометаллургические процессы, протекающие в диффузионном режиме, интенсифицируют перемешиванием реакционных масс. Ведение выщелачивания в поле переменного тока позволяет не столько снизить энергию активации электродных реакций, сколько усилить массообменные процессы в диффузионном слое на поверхности частиц, находящихся в этом поле. В этой связи значимость перемешивания уменьшается и, напротив, делает возможным ведение процесса в режиме просачивания реагента через слой выщелачиваемого материала. Однозначно, что аппаратурно перколяция значительно проще агитационного выщелачивания с перемешиванием. В таком режиме медьсодержащий материал в компактном сгущенном виде находится на дне реактора (перколятора). Нерастворимые электроды, через которые протекает переменный ток, погружены в выщелачиваемый материал таким образом, что силовые линии поляризации полностью сконцентрированы в реакционной зоне. Непродуктивное прохождение тока просто через электролит может быть сведено к минимуму.

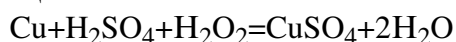
Для выщелачивания меди в сернокислом растворе в качестве окислителя вместо кислорода (аэрации) в данном случае предложено использовать более сильный и растворенный окислитель. Из перечня доступных и активных окислителей для обезмеживания следует выделить перекись водорода. Известно, что в кислой среде перекись водорода быстро разлагается с образованием сначала атомарного и затем в результате рекомбинации - газообразного кислорода:



Молекулярный и особенно атомарный кислород интенсивно окисляет медь



Избыточный, неизрасходованный на окисление меди кислород в виде газа выделяется из раствора в атмосферу. Для более полного «срабатывания» перекиси на целевой процесс:



рекомендуются следующие технологические особенности:

- концентрация перекиси не должна быть больше 5-10%;
- раствор перекиси следует подавать раздельно от выщелачивающего сернокислого раствора непосредственно в зону выщелачивания;

- реактор делают герметичным и подачу перекиси регулируют в зависимости от избыточного давления кислорода над раствором; при избыточном выделении кислорода подачу перекиси прекращают, а при снижении давления возобновляют.

В процессе выщелачивания медь переходит в электролит. При переменной
5 поляризации нерастворимых электродов по мере накопления меди в растворе становится возможным ее восстановление на электродах, поляризуемых в данный момент катодно. Эта свежееосажденная медь при смене полярности вновь окисляется, переходит в раствор, и в конечном итоге ток будет расходоваться только на обратимый процесс. Несмотря на наличие окислителя выщелачивание меди из исходного сырья замедлится или
10 прекратится полностью. В этой связи растворенную медь следует выводить из реакционной зоны, для чего проводят просачивание выщелачивающего раствора через слой обезмеживаемого материала. Исследованиями установлено, что расход просачивающего раствора должен быть достаточным, чтобы на выходе из реактора содержание меди в нем составляло 20-30 г/т. При меньших концентрациях увеличиваются
15 объемы растворов и затраты на извлечение меди из них.

При прохождении тока реакционная смесь нагревается. Подобно прототипу, в итоге процесс протекает при нагревании, что оказывает позитивное влияние на скорость растворения меди. Плотность переменного тока, протекающего через нерастворимые электроды, ограничивается верхним пределом, при котором может выделяться
20 чрезмерное количество тепла, вскипание раствора, и определяется конструктивными особенностями реактора.

Примером реализации предлагаемого способа являются результаты следующих опытов. Навески медьэлектролитного шлама (ОАО «Уралэлектромедь») с содержанием меди 18,5% массой 50 г загружали в реактор прямоугольной формы объемом 0,3 л.
25 Ложное днище реактора было покрыто фильтровальной тканью. Снизу вверх с просачиванием через шлам с помощью перистальтического насоса в реактор подавали выщелачивающий раствор с содержанием 100 г/л H_2SO_4 . Медьсодержащий раствор через переливной патрубков стекал из реактора в накопительную емкость. На противоположных сторонах реактора в придонной части были расположены графитовые
30 электроды на расстоянии 4 см друг от друга. Через изолированные токоподводы электроды подключали к источнику переменного тока промышленной частоты; плотность тока на электродах составляла 2 А/см^2 . При такой нагрузке электролит нагревался до 50-60°C. Раствор перекиси водорода по питающей трубке подавали в
35 нижнюю зону шлама. Реактор закрывали герметичной крышкой и в ходе выщелачивания с помощью контактного манометра измеряли в нем избыточное давление. При достижении избыточного давления в реакторе 5 см водяного столба при помощи контактного манометра дозирующий насос отключался. По мере расходования кислорода на окисление и снижения избыточного давления до нуля подача перекиси автоматически возобновлялась.
40

В опытах в зависимости от содержания меди в выходящем растворе варьировали расходом выщелачивающего сернокислого раствора и меняли содержание перекиси в окисляющем растворе. Продолжительность выщелачивания во всех опытах составляла 1 час.

Для сравнения провели опыт обезмеживания шлама по способу прототипа с
45 наложением переменного тока плотностью 2 А/см^2 и перемешиванием (аэрацией) пульпы воздухом. Необходимо отметить, что по ряду причин выщелачивание меди из шлама протекает с большими затруднениями, чем растворение цементной меди,

рассмотренное в прототипе. В этой связи, в целом степень обезмеживания в проведенных опытах несопоставима с приведенными показателями в описании прототипа.

По данным анализа продуктов опыта рассчитывали скорость выщелачивания и степень обезмеживания шлама.

Результаты опытов

№ опыта	Концентрация меди в выходящем растворе, г/л	Концентрация перекиси в окисляющем растворе, %	Скорость выщелачивания меди, г/час	Степень обезмеживания, %
1	10	3	6,1	65
2	20	5	6,8	73
3	25	7	7,6	82
4	30	10	8,2	88
5	35	12	8,3	89
прототип			4,2	45

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предлагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения за счет использования перекиси водорода в качестве окислителя и особых режимов подачи реагентов в рекомендованных значениях параметров дает возможность повысить скорость выщелачивания меди на 50-80% по сравнению со способом прототипа.

Формула изобретения

1. Способ выщелачивания металлической меди из медьсодержащего материала в растворе серной кислоты с добавкой окислителя при нагревании и наложении переменного тока промышленной частоты с использованием нерастворимых электродов, отличающийся тем, что выщелачивание ведут в режиме перколяции выщелачивающего сернокислого раствора через слой медьсодержащего материала, при этом контролируют и поддерживают содержание меди в выходящем растворе в пределах 20-30 г/л регулированием расхода выщелачивающего раствора, причем в качестве окислителя используют раствор перекиси водорода с концентрацией 5-10%.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при выщелачивании нерастворимые электроды погружают в слой медьсодержащего материала, реактор герметизируют, при этом подачу раствора перекиси водорода прекращают при возникновении избыточного давления внутри реактора и возобновляют при снижении давления, причем перекись водорода подают непосредственно в реакционную зону отдельно от выщелачивающего сернокислого раствора.